



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

02 JUNI 1992

Veröffentlichungsnummer: 0 485 821 A1

O vert. wie Vorg./angeg.

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91118680.7

(51) Int. Cl. 5: C07F 17/00, C08F 4/602

(22) Anmeldetag: 01.11.91

90/F 333

(30) Priorität: 12.11.90 DE 4035884

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.05.92 Patentblatt 92/21

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Winter, Andreas, Dr.  
Taunusblick 10

W-6246 Glashütten(DE)

Erfinder: Antberg, Martin, Dr.

Sachsenring 10

W-6238 Hofheim am Taunus(DE)

Erfinder: Spaleck, Walter, Dr.

Sulzbacher Strasse 63

W-6237 Liederbach(DE)

Erfinder: Rohrmann, Jürgen, Dr.

Hainpfad 5

W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

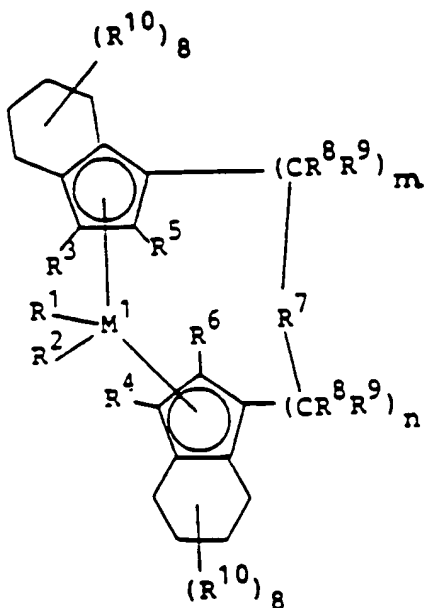
Erfinder: Dolle, Volker, Dr.

Hattersheimer Strasse 15

W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(54) Metallocene mit Liganden aus 2-substituierten Indenylderivaten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Katalysatoren.

(57) Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formel I



(I),

Benachrichtigung über die  
Offenlegung/Veröffentlichung der  
deutschen / europäischen  
Patentanmeldung

HOE 90/F 333  
04. Juni 1992

Zentrale Patentabteilung

EP 0 485 821 A1

worin bevorzugt  $M^1$  Zr oder Hf,  $R^1$  und  $R^2$  Alkyl oder Halogen,  $R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff,  $R^5$  und  $R^6$  Alkyl oder Haloalkyl,  $-(CR^8R^9)_m-R^7-(CR^8R^9)_n-$  eine ein- oder mehrgliedrige Kette, bei der  $R^7$  auch ein (subst.) Heteroatom sein kann,  $m+n$  null oder 1 und  $R^{10}$  Wasserstoff bedeuten, bilden zusammen mit Aluminoxanen als Cokatalysatoren ein sehr wirksames Katalysatorsystem zur Herstellung von Polyolefinen mit hoher Stereospezifität und hohem Schmelzpunkt.

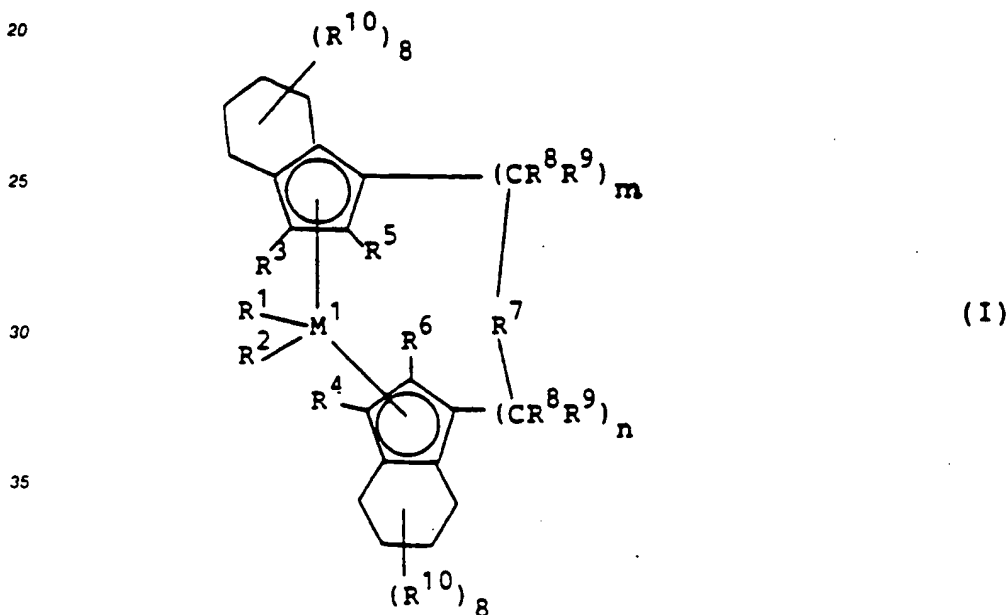
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Metallocene mit Liganden aus 2-substituierten Indenylderivaten, die sehr vorteilhaft als Katalysatoren bei der Herstellung von Polyolefinen mit hohem Schmelzpunkt (hoher Isotaktizität) verwendet werden können.

Polyolefine mit höherem Schmelzpunkt und somit höherer Kristallinität und größerer Härte besitzen insbesondere Bedeutung als Konstruktionswerkstoffe (z.B. Großhohlkörper, Rohre, Formteile).

Chirale Metallocene sind in Kombination mit Aluminoxanen aktive, stereospezifische Katalysatoren zur Herstellung von Polyolefinen (US 4,769,510). Unter diesen Metallocenen befinden sich auch substituierte Indenverbindungen. So ist z.B. die Verwendung des Katalysatorsystems Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid/Aluminoxan zur Herstellung von isotaktischem Polypropylen bekannt; vgl. EP-A 185 918). Sowohl dieses als auch zahlreiche andere zum Stand der Technik zählende Polymerisationsverfahren besitzen insbesondere den Nachteil, daß bei technisch interessanten Polymerisationstemperaturen nur Polymere mit relativ niedrigen Schmelzpunkten erhalten werden. Deren Kristallinität und somit ihre Härte sind für einen Einsatz als Konstruktionswerkstoff noch zu gering.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Metallocene, die als Liganden bestimmte in 2-Stellung substituierte Indenylderivate haben, geeignete Katalysatoren zur Herstellung von Polyolefinen mit hoher Isotaktizität (Schmelzpunkt) und enger Molmassenverteilung sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher die Verbindungen der nachstehenden Formel I



worin

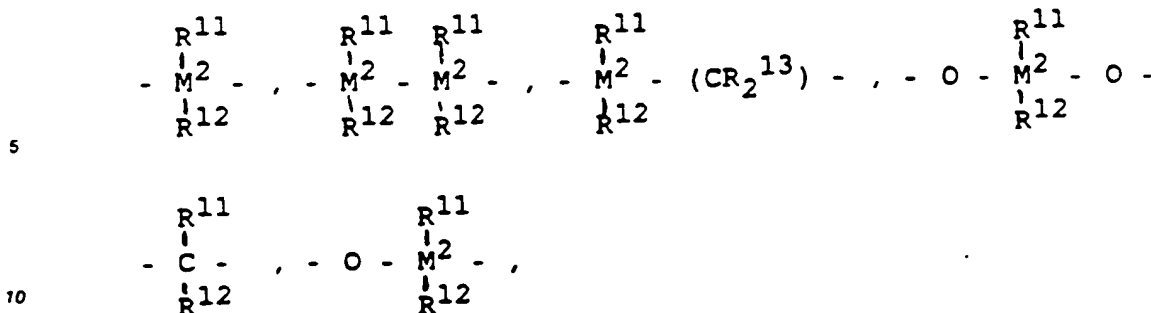
M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, einen -NR₂¹⁵, -SR¹⁵, -OSiR₃¹⁵, SiR₃¹⁵ oder -PR₂¹⁵-Rest bedeuten, worin R¹⁵ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe ist,

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und die für R³ und R⁴ genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff sind,

R⁷



= BR<sup>11</sup>, = AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO,  
 =PR<sup>11</sup> oder =P(O)R<sup>11</sup> ist,

15 wobei

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe  
 20 bedeuten oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden.

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup> genannte Bedeutung haben,  
 m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1  
 25 oder 2 ist, und  
 die Reste R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> genannte Bedeutung haben.

Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

30 In Formel I ist M<sup>1</sup> ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Zirkon, Hafnium und Titan.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise

35 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise

C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise

C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise

C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise

C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise

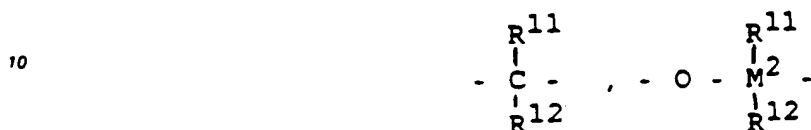
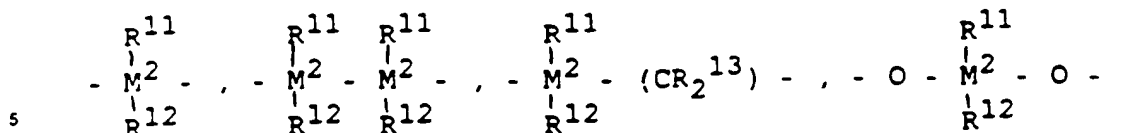
40 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise

C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, einen -NR<sub>2</sub><sup>15</sup>, -SR<sup>15</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>15</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>15</sup>, oder  
 45 -PR<sub>2</sub><sup>15</sup>-Rest, worin R<sup>15</sup> ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe ist. Besonders bevorzugt sind R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff.

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und haben die für R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> beschriebene Bedeutung, mit der Maßgabe, daß R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> nicht Wasserstoff sein dürfen. Bevorzugt sind R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> (C<sub>1</sub>-  
 50 C<sub>4</sub>)-Alkyl, das halogeniert sein kann, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder Trifluormethyl, insbesondere Methyl.

R<sup>7</sup> ist



15 = BR<sup>11</sup>, = AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>11</sup>, = CO, = PR<sup>11</sup> oder = P(O)R<sup>11</sup>, wobei R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-,  
 20 vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

M<sup>2</sup> ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

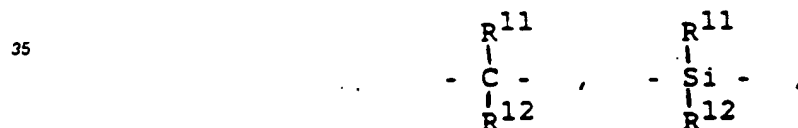
R<sup>7</sup> ist vorzugsweise = CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, = SiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, = GeR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, -O-, -S-, = SO, = PR<sup>11</sup> oder = P(O)R<sup>11</sup>.

25 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> sind gleich oder verschieden und haben die für R<sup>11</sup> genannte Bedeutung.

m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

Die Reste R<sup>10</sup> sind gleich oder verschieden und haben die für R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> genannte Bedeutung. Bevorzugt sind die Reste R<sup>10</sup> Wasserstoffatome oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe.

30 Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene solche, bei denen in Formel I M<sup>1</sup> Zr oder Hf, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R<sup>7</sup> einen Rest



40 n plus m null oder 1 und R<sup>10</sup> Wasserstoff bedeuten; insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen I.

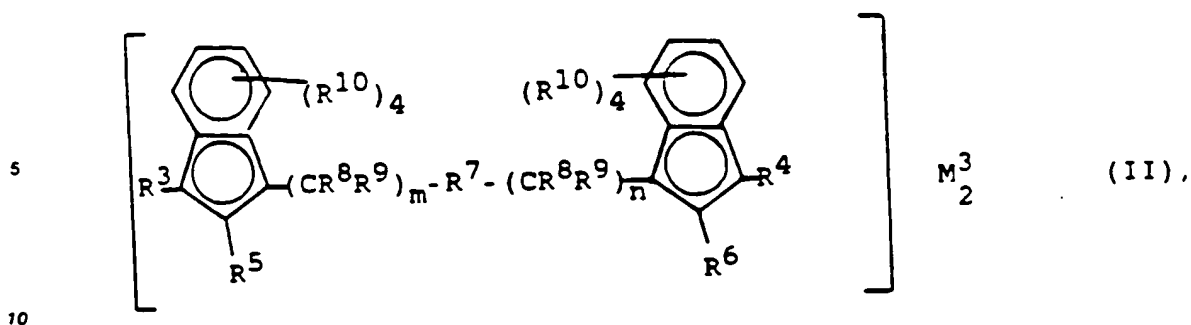
Unter den in den Ausführungsbeispielen genannten Metallocenen I besitzen rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondimethyl und rac-Ethylen(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondimethyl besondere Bedeutung.

45 Die chiralen Metallocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Poly-1-olefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden sollte jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen  
 50 Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann.

Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Metallocene I, dadurch gekennzeichnet, daß man

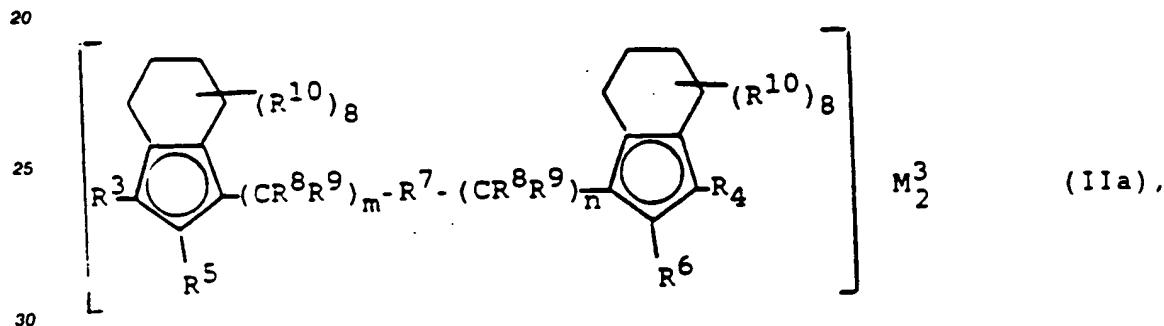
55 a) eine Verbindung der Formel II



wobei  $R^3$ - $R^{10}$ ,  $m$  und  $n$  die in Formel I beschriebene Bedeutung haben und  $M^3$  ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



worin  $M^1$  die in Formel I genannte Bedeutung besitzt und  $X$  ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, bedeutet, umgesetzt und das Reaktionsprodukt katalytisch hydriert oder  
b) eine Verbindung der Formel IIa



mit einer Verbindung der Formel III



wobei alle Substituenten die unter a) genannten Bedeutungen besitzen, umgesetzt und das unter a) und b) erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls derivatisiert.

Die Synthese wird unter Schutzgas und in wasserfreien Lösemitteln durchgeführt. Zu einer Suspension der Verbindung der Formel III in einem Lösemittel wie Toluol, n-Hexan, Dichlormethan, Ether, THF, n-Pentan, Benzol, vorzugsweise Dichlormethan oder Toluol, wird das getrocknete Salz der Formel II/IIa zugegeben. Die Reaktionstemperatur beträgt  $-78^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-40^\circ\text{C}$  bis  $10^\circ\text{C}$ . Die Reaktionsdauer beträgt 0,25 bis 24 h, vorzugsweise 1 bis 4 h.

Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man anstelle der Verbindung III  $M^1X_4$  eine Verbindung der Formel IIIa  $M^1X_4L_2$  benutzt. Dabei steht L für einen Donorliganden. Geeignete Donorliganden sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Diethylether, Dimethylether u.a., vorzugsweise Tetrahydrofuran (THF).

In diesem Fall wird zu einer Lösung oder einer Suspension einer Verbindung der Formel IIIa in einem Lösemittel wie Toluol, Xylol, Ether oder THF, vorzugsweise THF, eine Lösung des Salzes der Formel II/IIa, in einem der obengenannten Lösemittel zugegeben. Es kann aber auch so vorgegangen werden, daß beide Komponenten simultan zu einem Lösemittel getropft werden. Dies wird bevorzugt durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt  $-40^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $0^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$ , insbesondere  $10^\circ\text{C}$  bis  $35^\circ\text{C}$ . Die Reaktionsdauer beträgt 0,25 h bis 48 h, vorzugsweise 1 h bis 24 h, insbesondere 2 h bis 9 h.

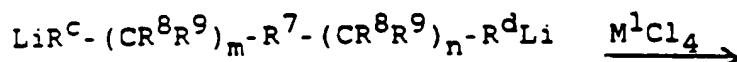
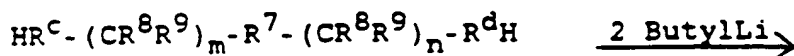
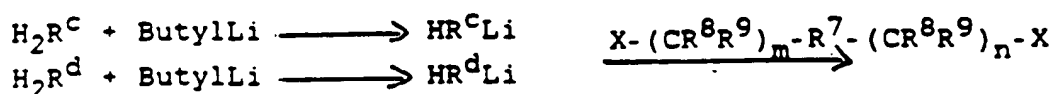
Die Hydrierung wird in trockenen, wasserfreien Lösemitteln wie  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  oder Glyme durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt  $20$  bis  $70^\circ\text{C}$ , vorzugsweise Umgebungstemperatur bis  $50^\circ\text{C}$ , der Druck beträgt 5 bis 200 bar, vorzugsweise 20 bis 120 bar, insbesondere 35 bis 100 bar, die Reaktionsdauer beträgt 0,25 bis 24 h, bevorzugt 0,5 bis 18 h, insbesondere 1 bis 12 h. Als Hydriergefäß können Stahlautoklaven verwendet werden. Als Hydrierkatalysator werden Platin, Platinoxid, Palladium oder andere übliche Übergangsmetallkatalysatoren verwendet.

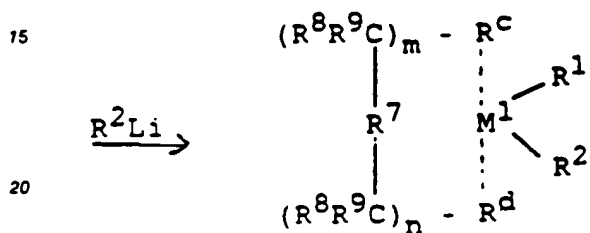
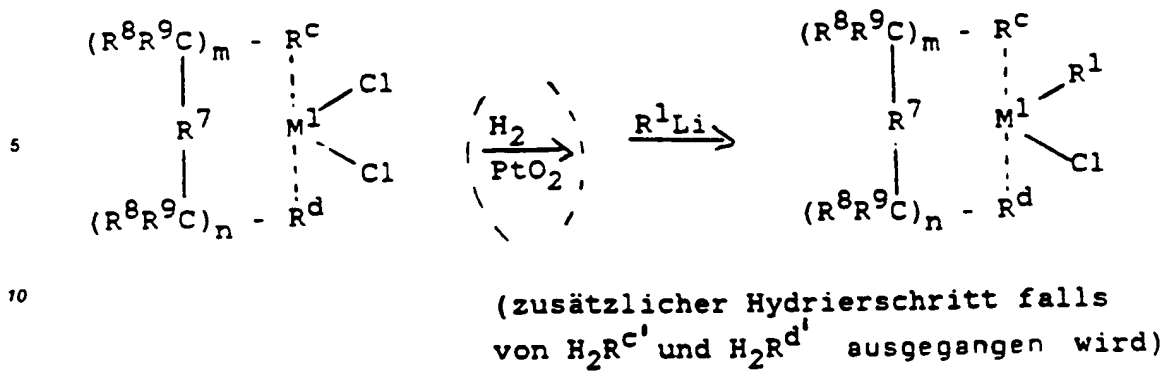
Die so erhaltenen Halogenderivate können nach bekannten Standardverfahren in die Alkyl-, Aryl- oder Alkenylkomplexe umgewandelt werden.

Die Synthese der Verbindungen der Formeln II und IIa erfolgt durch Deprotonierung. Diese Reaktion ist bekannt; vgl. J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 2030-2031, ibid. 110 (1988) 6255-6256, ibid. 109 (1987) 6544-6545, J. Organomet. Chem., 322 (1987) 65-70, New. J. Chem. 14 (1990) 499-503 und die Ausführungsbeispiele.

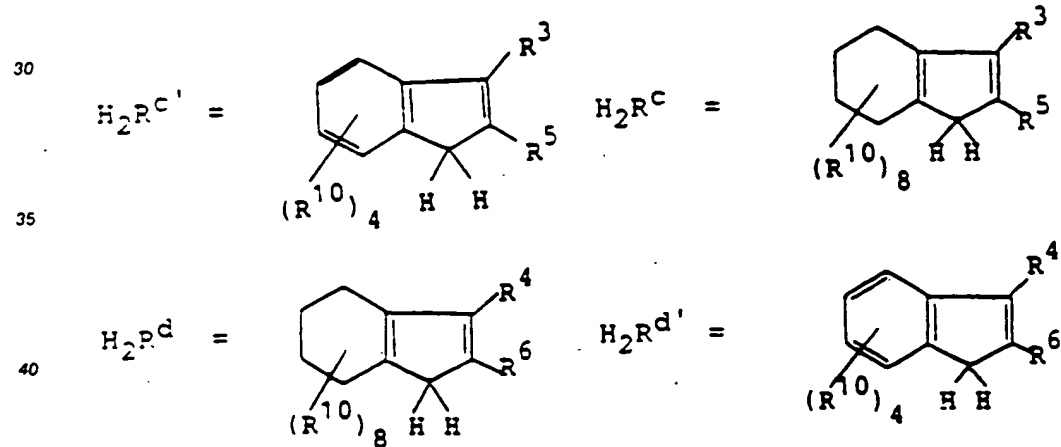
Auch die Synthese der protonierten Formen von den Verbindungen dieser Formeln ist beschrieben, mit der Abweichung, daß sie in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position nicht entsprechend substituiert sind (Bull. Soc. Chim., 1967, 2954). Die zu ihrer Synthese benötigten Brückenbausteine sind in der Regel bei kommerziellen Anbietern erhältlich, die benötigten Indenyl-Verbindungen dagegen nicht. Einige Synthesevorschriften beinhaltende Literaturzitate seien angegeben, die Vorgehensweise für nicht angeführte Indenderivate ist analog: J. Org. Chem., 49 (1984) 4226-4237, J. Chem. Soc., Perkin II, 1981, 403-408, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6702, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 567, J. Med. Chem., 30 (1987) 1303-1308, Chem. Ber. 85 (1952) 78-85 und die Ausführungsbeispiele.

Die Metallocene I können somit prinzipiell nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

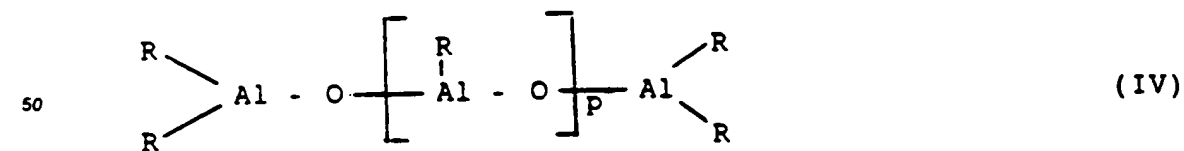




25 X = Cl, Br, I, O-Tosyl;



45 Erfindungsgemäß wird als Cokatalysator bei der Olefinpolymerisation ein Aluminoxan der Formel (IV)



für den linearen Typ und/oder der Formel (V)

55





5

für den cyclischen Typ verwendet, wobei in den Formeln (IV) und (V) die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

10 Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der 15 Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR<sub>3</sub> + AlR'<sub>3</sub>) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhe- 20 dron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane IV und V ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen I vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan 25 der Formel (IV) und/oder (V) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol 30 verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10<sup>-4</sup> - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 35 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 bis 70 °C.

Das Metallocen kann auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere 40 anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Eine weitere mögliche Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel R<sub>x</sub>NH<sub>x</sub>BR' als Kokatalysator verwendet. Dabei sind x = 1,2 oder 3, R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R' = Aryl, 45 das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt eines Metallocens mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C, vorzugsweise 30 bis 80 °C, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der 50 Formel R<sup>a</sup>-CH=CH-R<sup>b</sup>. In dieser Formel sind R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen.

R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere wird Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisa- 55 tionssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei wird das Metallocen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$

Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die erfindungsgemäßen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 30 und 80 °C Polymere mit hoher Molmasse, hoher Stereospezifität, enger Molmassendispersität und insbesondere einem hohen Schmelzpunkt, gleichbedeutend mit hoher Kristallinität und hoher Härte, erzeugen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

$VZ$  = Viskositätszahl in  $\text{cm}^3/\text{g}$

$M_w$  = Molmassengewichtsmittel } ermittelt durch Gelper-

$M_w/M_n$  = Molmassendispersität } meationschromatographie

$II$  = Isotaktischer Index ( $II = mm+1/2 mr$ ) ermittelt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

$n_{iso}$  = Länge der isotaktischen Blöcke (in Propyleneinheiten) ( $n_{iso} = 1 + 2 mm/mr$ ) ermittelt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Schmelzpunkte und Schmelzwärmen  $\Delta H_{Schm.}$  wurden mit DSC bestimmt (20 °C/min Aufheiz-Abkühlgeschwindigkeit).

Synthese der Ausgangssubstanzen

1) Synthese von 2-Me-Inden

110,45 g (0,836 mol) 2-Indanon wurden in 500 ml Diethylether gelöst und 290  $\text{cm}^3$  3 n (0,87 mol) etherische Methylgrignardlösung so zugetropft, daß leicht refluxierte. Nach 2 h Kochen unter leichtem Rückfluß wurde auf eine Eis/Salzsäure-Mischung gegeben und mit Ammoniumchlorid ein pH von 2-3 eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit  $\text{NaHCO}_3$  und Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Es wurden 98 g Rohprodukt (2-Hydroxy-2-methyl-indan) erhalten, welches nicht weiter gereinigt wurde.

In 500  $\text{cm}^3$  Toluol wurde dieses Produkt gelöst, mit 3 g p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider bis zur Beendigung der Wasserabspaltung erhitzt, eingeeengt, in Dichlormethan aufgenommen und über Silica-gel filtriert und im Vakuum destilliert (80 °C/10 mbar). Ausbeute: 28,49 g (0,22 mol-26 %).

Die Synthese dieser Verbindung ist auch beschrieben in: C.F. Koelsch, P.R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 567-573

II) Synthese von (2-Me-Inden)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>

13 g (100 mmol) 2-Me-Inden wurde in 400 cm<sup>3</sup> Diethylether gelöst und 62,5 cm<sup>3</sup> 1,6 n (100 mmol) n-Butyllithium-n-Hexan-Lösung innerhalb 1 h unter Eiskühlung zugetropft und dann 1 h bei -35 °C nachgerührt.

6,1 cm<sup>3</sup> (50 mmol) Dimethyldichlorsilan wurden in 50 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O vorgelegt und bei 0 °C die Lithiosalzlösung innerhalb von 5 h zugetropft, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über das Wochenende stehen gelassen.

Von abgesetztem Feststoff wurde abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Nach Extraktion mit kleinen Portionen n-Hexan wurde filtriert und eingeeengt. Es fielen 5,7 g (18,00 mmol) eines weißen Kristallisats an. Die Mutterlauge wurde eingeeengt und dann säulenchromatographisch (n-Hexan/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 9:1 vol.) gereinigt, wobei nochmals 2,5 g (7,9 mmol-52 %) Produkt (als Isomerengemisch) anfielen.

$r_F$  (SiO<sub>2</sub>; n-Hexan/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 9:1 vol.) = 0,37

Das 1-H-NMR-Spektrum zeigt die für ein Isomerengemisch zu erwartenden Signale in Verschiebung und Integrationsverhältnis.

III) Synthese von (2-Me-Ind)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

3 g (23 mmol) 2-Me-Inden wurden in 50 cm<sup>3</sup> THF gelöst und 14,4 cm<sup>3</sup> 1,6 n (23,04 mmol) n-Butyllithium-n-Hexan-Lösung zugetropft und dann 1 h bei 65 °C gerührt. Danach wurde 1 cm<sup>3</sup> (11,5 mmol) 1,2-Dibromethan bei -78 °C zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmen lassen und 5 h gerührt. Nach Eindampfen wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>; n-Hexan/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 9:1 vol.).

Die produkthaltigen Fraktionen wurden vereinigt, eingedampft und in trockenem Ether aufgenommen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösemittel abgezogen.

Ausbeute: 1,6 g (5,59 mmol - 49 %) an Isomerengemisch  $r_F$  (SiO<sub>2</sub>; n-Hexan/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 9:1 vol.) = 0,46

Das 1-H-NMR-Spektrum entspricht der Erwartung für ein Isomerengemisch in Signalverschiebung und Integration.

## Synthese der Metallocene I

IV) rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorida. Synthese der Vorstufe rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid

1,68 (5,31 mmol) des Chelatliganden Dimethylsilyl(2-methylinden)<sub>2</sub> wurden in 50 cm<sup>3</sup> THF gegeben und 6,63 cm<sup>3</sup> einer 1,6 n (10,61 mmol) n-BuLi-n-Hexan-Lösung zugetropft. Die Zugabe erfolgte bei Umgebungstemperatur innerhalb 0,5 h. Nach 2 stündigem Rühren bei ca. 35 °C wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit n-Pentan verrührt, abfiltriert und getrocknet.

Das so erhaltene Dilithiosalz wurde bei -78 °C zu einer Suspension von 1,24 g (5,32 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben und die Mischung 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur über Nacht wurde eingedampft. Das 1-H-NMR-Spektrum zeigte neben dem Vorliegen von etwas ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>, ein rac-meso-Gemisch. Nach Verrühren mit n-Pentan und Trocknen wurde der feste, gelbe Rückstand in THF suspendiert, abfiltriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Diese drei Arbeitsschritte wurden mehrmals wiederholt; schließlich wurden 0,35 g (0,73 mmol-14 %) Produkt erhalten, in dem die rac-Form, nach 1-H-NMR, auf mehr als 17:1 angereichert war.

Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse und die folgenden NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 1,25 (s, 6H, Si-Me); 2,18 (s, 6H, 2-Me); 6,8 (s, 2H, 3-H-Ind); 6,92-7,75 (m, 8H, 4-7-H-Ind).

## b. Synthese des Endprodukts

0,56 g (1,17 mmol) der Vorstufe rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid wurden in 70 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 40 mg PtO<sub>2</sub> in einen 200 cm<sup>3</sup>-NOVA-Rührautoklaven gegeben. Dann wurde 4 h bei Raumtemperatur unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 40 bar gerührt. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Toluol/n-Hexan (1:2 vol.) ausgelaugt, filtriert und eingedampft. Nach Zugabe von n-Pentan wurde die erhaltene Suspension abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,34 g (0,7 mmol-60 %). Das 1-H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz) zeigte folgende Signale:  $\delta$  = 0,90 (s, 6H, Me-Si); 1,43-1,93 (m, 8H, Indenyl-H); 2,10 (s, 6H, 2-Me); 2,44-3,37 (m, 8H, Indenyl-H); 6,05 (s, 2H, 3-H-Ind).

V) Synthese von rac-Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub> zirkondichlorida. Synthese der Vorstufe rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid

5 Zu 5,07 g (17,7 mmol) Ligand Ethylen(2-methylindenyl)<sub>2</sub> in 200 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur 14,2 cm<sup>3</sup> 2,5 n (35,4 mmol) n-BuLi-n-Hexan-Lösung innerhalb 1 h zugetropft und dann 3 h bei ca. 50 °C gerührt. Dabei geht ein zwischenzeitlich gebildeter Niederschlag wieder in Lösung. Über Nacht wurde stehengelassen.

10 6,68 g (17,7 mmol) ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> in 250 cm<sup>3</sup> THF wurden simultan mit obiger Dilithiosalzlösung zu ca. 50 cm<sup>3</sup> THF bei 50 °C zugetropft und dann 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Der Toluolextrakt des Eindampfrückstands wurde eingedampft. Nach Extraktion des Rückstands mit wenig THF wurde aus Toluol umkristallisiert. Dabei wurden 0,44 g (0,99 mmol-5,6 %) Produkt erhalten, wobei die rac-Form besser als 15:1 angereichert war.

15 Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse und die folgenden NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 2,08 (2s, 6H, 2-Me); 3,45-4,18 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 6,65 (2H, 3-H-Ind); 7,05-7,85 (m, 8H, 4-7-H-Ind).

## b. Synthese des Endproduktes

20 0,56 g (1,25 mmol) rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub> zirkondichlorid wurden in 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 40 mg PtO<sub>2</sub> in einen 200 cm<sup>3</sup>-NOVA-Rührautoklaven gegeben. Dann wurde 2 h bei Raumtemperatur unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 40 bar gerührt. Es wurde zur Trockne eingedampft und im Hochvakuum bei ca. 100 °C Badtemperatur sublimiert. Dabei fielen 0,46 g (1,01 mmol-81 %) Produkt an. Die Elementaranalyse war korrekt, das 1-H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale: δ = 1,46 - 1,92 (m, 8H, Indenyl-H), 2,14 (s, 25 6H, 2-Me); 2,49-2,73 (m, 6H, Indenyl-H und -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2,89-3,49 (m, 6H, Indenyl-H); 6,06 (s, 2H, 3-H-Ind).

VI) Me<sub>2</sub>Zr[(2-Me-4,5,6,7-H<sub>4</sub>-Ind)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]

1,27 g (2,79 mmol) Cl<sub>2</sub>Zr[(2-Me-4,5,6,7-H<sub>4</sub>-Ind)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] in 20 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O wurden tropfenweise mit 5 30 cm<sup>3</sup> 1,6 n (8 mmol) etherischer Methylolithiumlösung bei -50 °C versetzt und dann 1 h bei -10 °C gerührt. Nach Austausch des Lösemittels gegen n-Hexan wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und eingedampft.

Ausbeute: 1 g (2,40 mmol-86 %); korrekte Elementaranalyse.

35 VII) Me<sub>2</sub>Zr[(2-Me-4,5,6,7-H<sub>4</sub>-Ind)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]

Zu 1,33 g (2,74 mmol) Cl<sub>2</sub>Zr[(2-Me-4,5,6,7-H<sub>4</sub>-Ind)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>] in 25 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O wurden bei -35 °C 4,3 cm<sup>3</sup> 1,6 n (6,88 mmol) etherische Methylolithiumlösung innerhalb 15 min zugetropft. Nach 1 h Rühren wurde das Lösemittel gegen n-Hexan ausgetauscht und 2 h bei 10 °C gerührt, dann filtriert, eingedampft und im 40 Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 1,02 g (2,49 mmol-89 %); korrekte Elementaranalyse

VIII) Cl<sub>2</sub>Zr[(2-Me-4,5,6,7-H<sub>4</sub>-Ind)<sub>2</sub>SiMePh]

45 1,5 g (2,78 mmol) Cl<sub>2</sub>Zr[(2-Me-Ind)<sub>2</sub>SiMePh] und 60 mg PtO<sub>2</sub> in 80 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> wurden in einem Rührautoklaven 5 h bei 40 °C unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 30 bar hydriert. Nach Filtration und Abziehen des Lösemittels wurde im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 0,71 g (1,30 mmol-47 %); korrekte Elementaranalyse

50 IX) Cl<sub>2</sub>Zr[(2-Me-4,5,6,7-H<sub>4</sub>-Ind)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>]

0,8 g (1,33 mmol) Cl<sub>2</sub>Zr[(2-Me-Ind)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>] in 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> gelöst wurden mit 30 mg Pt unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 50 bar bei 40 °C 3 h gerührt. Nach Filtration wurde eingedampft und mit n-Hexan in der Wärme ausgelaut, filtriert und eingedampft.

55 Ausbeute: 0,36 g (0,59 mmol-44 %); korrekte Elementaranalyse

X)  $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Et-4,5,6,7-H}_4\text{-Ind})_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$

1,09 g (2,30 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Et-Ind})_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$  in 80 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  wurden mit 50 mg  $\text{PtO}_2$  1 h bei Umgebungstemperatur unter 80 bar  $\text{H}_2$ -Druck hydriert. Nach Filtration wurde eingedampft und im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 0,94 g (1,95 mmol-85 %); korrekte Elementaranalyse

XI)  $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Et-4,5,6,7-H}_4\text{-Ind})_2\text{SiMe}_2]$

2,00 g (3,96 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Et-Ind})_2\text{SiMe}_2]$  in 100 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  wurden mit 60 mg  $\text{PtO}_2$  3 h bei 35 °C unter einem Druck von 50 bar  $\text{H}_2$  hydriert. Nach Filtration wurde eingedampft und aus n-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,41 g (2,75 mmol-69 %); korrekte Elementaranalyse

XII)  $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-4,5,6,7-H}_4\text{-Ind})_2\text{CHMeCH}_2]$

0,80 g (1,73 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{CHMeCH}_2]$  in 40 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  wurden mit 30 mg  $\text{PtO}_2$  1 h bei Umgebungstemperatur unter 80 bar  $\text{H}_2$ -Druck gerührt und dann abfiltriert, eingedampft und sublimiert.

Ausbeute: 0,55 g (1,17 mmol-68 %); korrekte Elementaranalyse

XIII)  $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-4,5,6,7-H}_4\text{-Ind})_2\text{CMe}_2]$

0,3 g (0,65 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{CMe}_2]$  in 30 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  wurden mit 30 mg Pt bei Umgebungstemperatur 1 h unter 70 bar  $\text{H}_2$ -Druck hydriert. Nach Abziehen des Lösemittels wurde im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 0,21 g (0,45 mmol-69 %); korrekte Elementaranalyse Abkürzungen:

Me = Methyl, Et = Ethyl, Bu = Butyl, Ph = Phenyl,  
Ind = Indenyl, THF = Tetrahydrofuran, PP = Polypropylen,  
PE = Polyethylen.

Metallocene I als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation

#### Beispiel 1

Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 35 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 17) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 5,3 mg (0,011 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid in 13,5 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und das Polymerisationssystem nach Aufheizung (innerhalb von 5 Minuten) auf 70 °C durch Kühlung 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 50,3 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 37 cm<sup>3</sup>/g;  $M_w$  = 24 300 g/mol;  $M_w/M_n$  = 2,4;  
II = 96,0 %;  $n_{iso}$  = 62; Schmp. = 150 °C;  $\Delta H_{Schm.}$  = 104 J/g.

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 19,5 mg (0,04 mmol) des Metallocens eingesetzt, die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.

Die Aktivität des Metallocens war 18,8 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 72 cm<sup>3</sup>/g;  $M_w$  = 64 750 g/mol;  $M_w/M_n$  = 2,1;  
II = 96,0 %;  $n_{iso}$  = 64; Schmp. = 154 °C;  $\Delta H_{Schm.}$  = 109,5 J/g.

## Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 58,0 mg (0,12 mmol) des Metallocens verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 30 °C. Die Aktivität des Metallocens war 9,7 kgPP/g Metallocen x h.  
 5 VZ = 152 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 171 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;  
 II = 99,9 %; n<sub>iso</sub> = > 500; Schmp. = 160 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 103 J/g.

## Vergleichsbeispiele A - H

10 Die Beispiele 1 bis 3 wurden wiederholt, verwendet wurden jedoch die Metallocene Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (Metallocen 1), Dimethylsilyl(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (Metallocen 2) und Dimethylsilyl(1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (Metallocen 3)

Vergl.-beisp.	Metallocen	Polym.temp. [ °C ]	n <sub>iso</sub>	Schmp. [ °C ]	ΔH <sub>Schm.</sub> [J/g]
A	1	70	38	145	86,6
B	1	50	48	148	88,1
C	1	30	48	152	90,2
20 D	2	70	34	141	-
E	2	50	38	143	-
F	3	70	32	140	-
G	3	50	34	142	-
25 H	3	30	37	145	-

Der Vergleich der Vergleichsbeispiele F/G mit D/E belegt den positiven Einfluß des 4,5,6,7-Tetrahydroindenylliganden gegenüber Indenyl, die Vergleichsbeispiele F/G/H verglichen mit A/B/C zeigen den positiven Effekt der Substitution in 2-Position des Indenylliganden.

30 Verglichen mit den Beispielen 1 bis 3 führt jedoch nur die Kombination von Substitution in 2-Position verbunden mit dem Tetrahydroindenylsystem zu sehr hohen Schmelzpunkten und Schmelzwärmen und somit zu hoher Kristallinität und Härte der Polymeren.

## Beispiel 4

35 Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 6,8 mg (0,015 mmol) Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid eingesetzt.  
 Die Metallocenaktivität war 72,5 kgPP/g Metallocen x h.  
 VZ = 35 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 20 750 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,9;  
 40 II = 94,5 %; n<sub>iso</sub> = 34; Schmp. = 141 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 92,4 J/g.

## Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt, es wurden jedoch 28,1 mg (0,062 mmol) des Metallocens verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.  
 45 Die Metallocenaktivität war 28,5 kgPP/g Metallocen x h.  
 VZ = 51 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 28 200 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;  
 II = 94,8 %; n<sub>iso</sub> = 35; Schmp. = 143 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 97,9 J/g.

## Beispiel 6

Beispiel 4 wurde wiederholt, es wurden jedoch 50 mg (0,110 mmol) des Metallocens verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 30 °C.  
 Die Metallocenaktivität war 10,9 kgPP/g Metallocen x h.  
 55 VZ = 92 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 93 800 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;  
 II = 95,5 %; n<sub>iso</sub> = 48; Schmp. = 151 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 99,0 J/g.

## Vergleichsbeispiele I - O

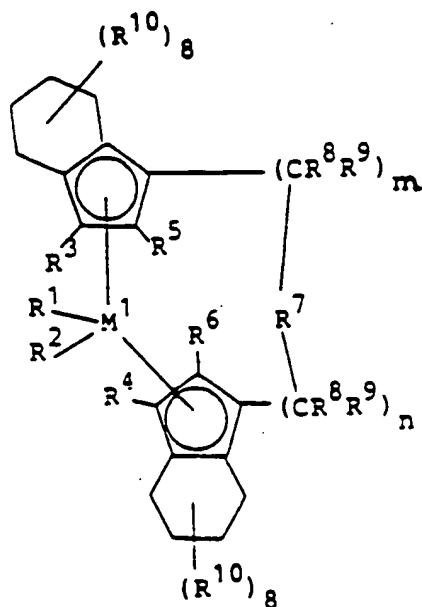
Die Beispiele 4 bis 6 wurden wiederholt, verwendet wurden jedoch die Metallocene Ethylen(1-indenyl)-zirkondichlorid (Metallocen 4) und Ethylen(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (Metallocen 5)

Vergl.-beisp.	Metallocen	Polym.temp. [°C]	n <sub>iso</sub>	Schmp. [°C]	ΔH <sub>Schm.</sub> [J/g]
I	4	70	23	132	64.9
K	4	50	30	138	78.1
L	4	30	29	137	78.6
M	5	70	25	134	77.0
N	5	50	30	138	78.9
O	5	30	32	138	78.6

Der Vergleich der Vergleichsbeispiele I bis O mit den Beispielen 4 bis 6 belegt den Einfluß der Substitution in 2-Position verbunden mit der Verwendung des Tetrahydroindenylsystems. n<sub>iso</sub>, Schmelzpunkt und Schmelzwärme sind bei den Beispielen 4 - 6 jeweils deutlich höher - somit ist auch die Kristallinität und die Härte der Polymeren deutlich verbessert.

## Patentansprüche

## 1. Verbindung der Formel I



(I)

worin

M<sup>1</sup>R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder Vlb des Periodensystems ist,

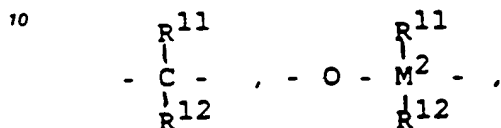
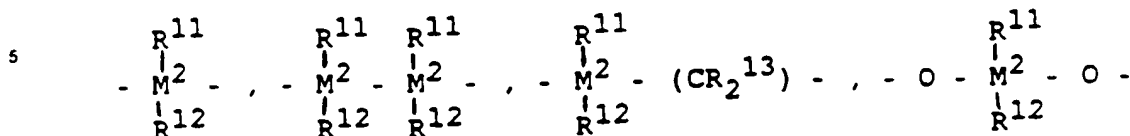
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, einen NR<sub>2</sub><sup>15</sup>, -SR<sup>15</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>15</sup>, SiR<sub>3</sub><sup>15</sup> oder -PR<sub>2</sub><sup>15</sup>-Rest bedeuten, worin R<sup>15</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist,

gleich oder verschieden sind und die für R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> genannte Bedeutung haben, mit

der Maßgabe, daß  $R^5$  und  $R^6$  nicht Wasserstoff sind,

$R^7$



15

=  $BR^{11}$ ,  $-AlR^{11}$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO$ ,  $=SO_2$ ,  $=NR^{11}$ ,  $=CO$ ,  
 =  $PR^{11}$  oder  $=P(O)R^{11}$  ist,

wobei

20  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe,  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylgruppe bedeuten oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  oder  $R^{11}$  und  $R^{13}$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

25

$M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist,

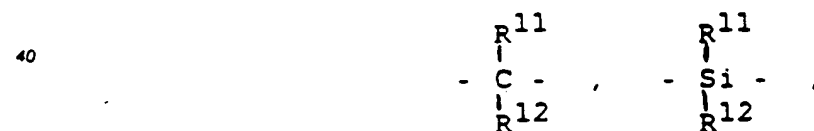
$R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^{11}$  genannte Bedeutung haben,

30

$m$  und  $n$  gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei  $m$  plus  $n$  null, 1 oder 2 ist, und

die Reste  $R^{10}$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  genannte Bedeutung haben.

- 35 2. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I  $M^1$  Zr oder Hf,  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor,  $R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff,  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl,  $R^7$  einen Rest



45

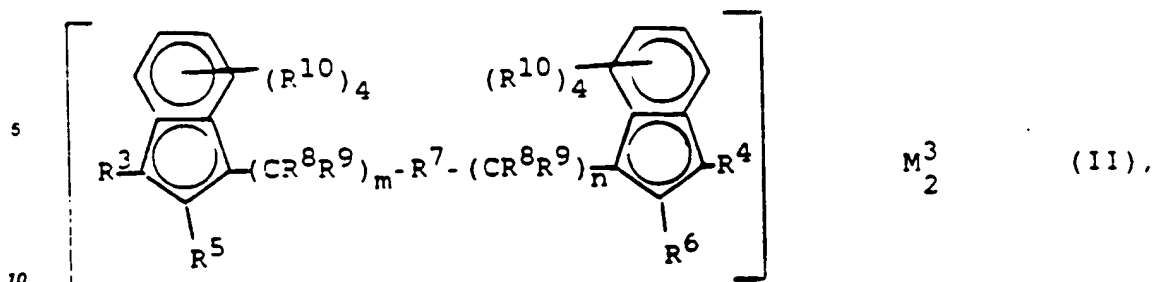
$n$  plus  $m$  null oder 1 und  $R^{10}$  Wasserstoff bedeuten.

3. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub> zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-  
 50 <sub>2</sub>zirkondimethyl oder rac-Ethylen(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub> zirkondimethyl handelt.

4. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 a) eine Verbindung der Formel II

55



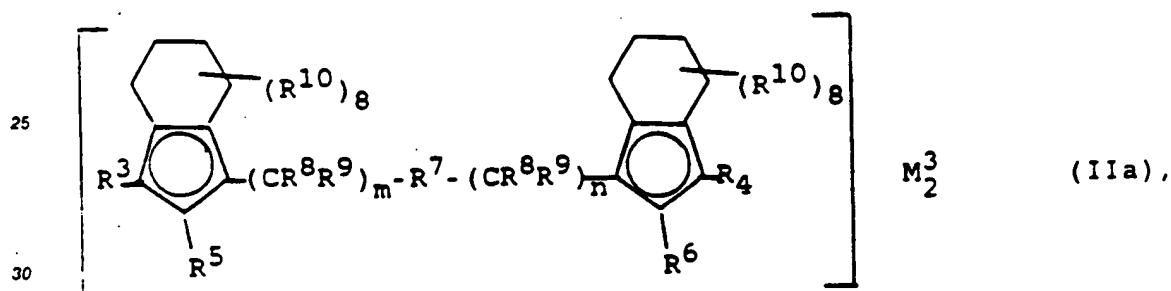


wobei  $R^3$ - $R^{10}$ ,  $m$  und  $n$  die in Formel I beschriebene Bedeutung haben und  $M^3$  ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



worin  $M^1$  die in Formel I genannte Bedeutung besitzt und  $X$  ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, bedeutet, umgesetzt und das Reaktionsprodukt katalytisch hydriert oder

20 b) eine Verbindung der Formel IIa



mit einer Verbindung der Formel III



wobei alle Substituenten die unter a) genannten Bedeutungen besitzen, umgesetzt und das unter a) und b) erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls derivatisiert.

- 40 5. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als Katalysator bei der Olefinpolymerisation.

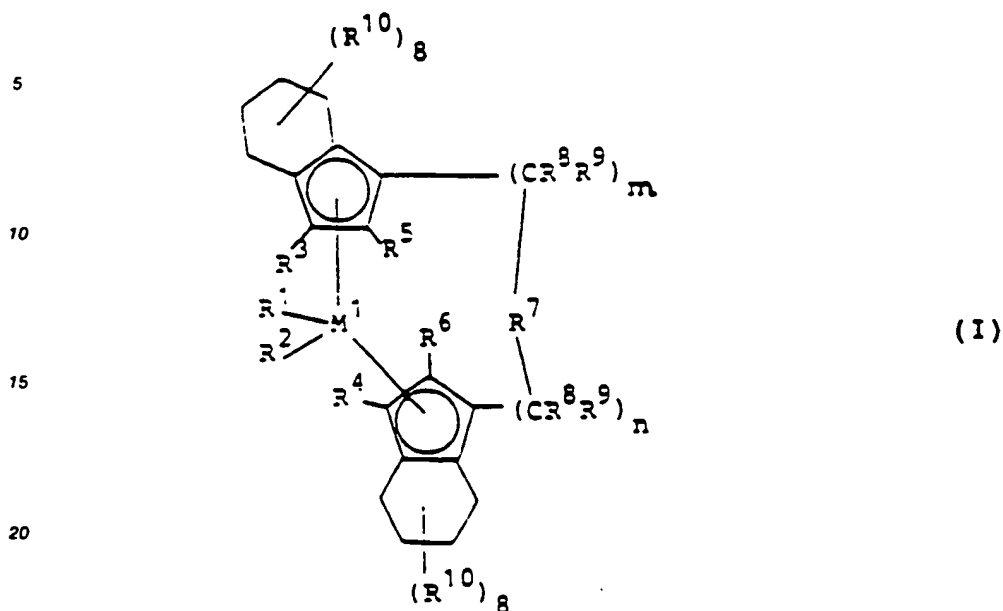
Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

45

50

55

## 1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



25 worin

M¹

R¹ und R²

30 R³ und R⁴

35 R⁵ und R⁶

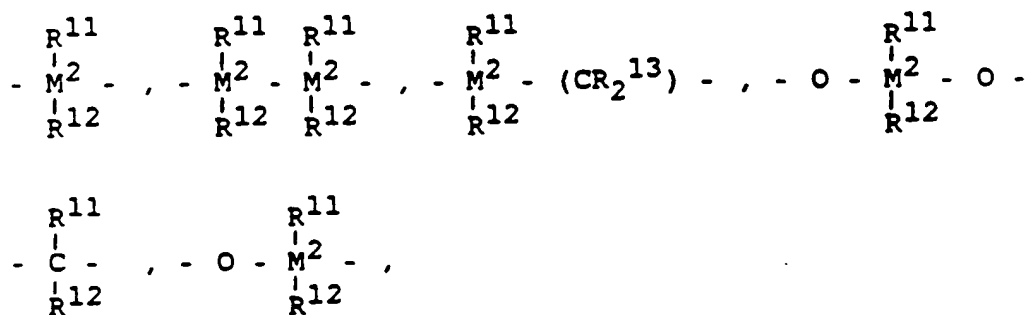
R⁷

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, einen -NR₂¹⁵, -SR¹⁵, -OSiR₃¹⁵, SiR₃¹⁵ oder -PR₂¹⁵-Rest bedeuten, worin R¹⁵ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe ist,

gleich oder verschieden sind und die für R³ und R⁴ genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff sind,



= BR¹¹, = AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹¹, = CO,

= PR¹¹ oder = P(O)R¹¹ ist,

55 wobei

R¹¹, R¹² und R¹³

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe,

eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden.

M<sup>2</sup>

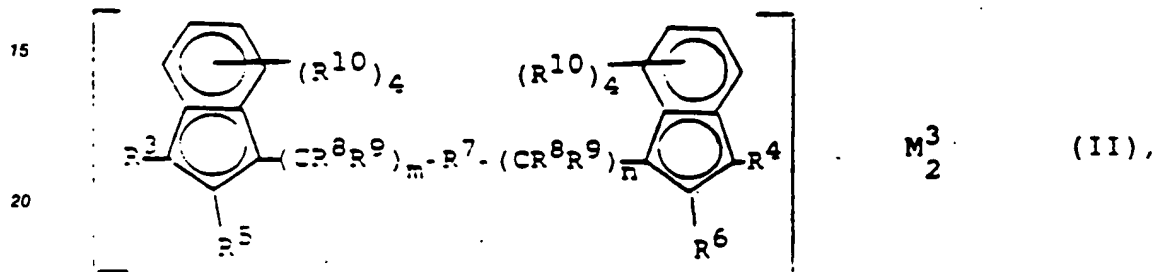
R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup>

Silizium, Germanium oder Zinn ist, gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup> genannte Bedeutung haben,

m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist, und

die Reste R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> genannte Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel II

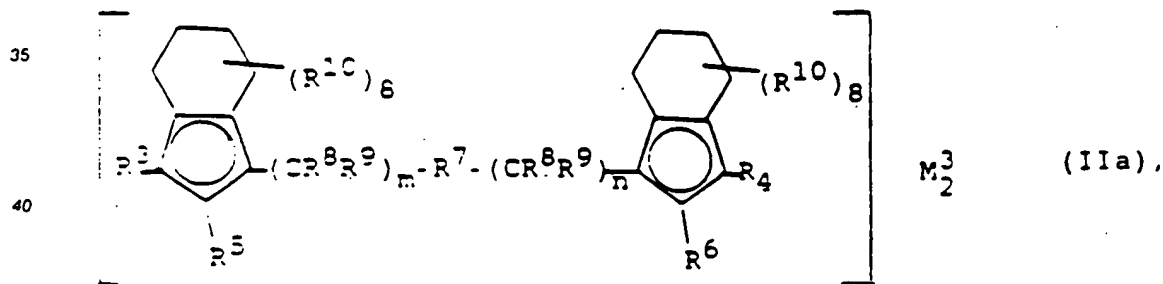


wobei R<sup>3</sup>-R<sup>10</sup>, m und n die in Formel I beschriebene Bedeutung haben und M<sup>3</sup> ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III

M<sup>1</sup>X<sub>4</sub> (III),

worin M<sup>1</sup> die in Formel I genannte Bedeutung besitzt und X ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, bedeutet, umgesetzt und das Reaktionsprodukt katalytisch hydriert oder

b) eine Verbindung der Formel IIa



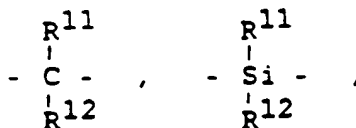
mit einer Verbindung der Formel III

M<sup>1</sup>X<sub>4</sub> (III),

wobei alle Substituenten die unter a) genannten Bedeutungen besitzen, umgesetzt und das unter a) und b) erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls derivatisiert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I  $M^1$  Zr oder Hf,  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor,  $R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff,  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl,  $R^7$  einen Rest

5



10

n plus m null oder 1 und  $R^{10}$  Wasserstoff bedeuten.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung der Formel I um rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl oder rac-Ethylen(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl handelt.
4. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als Katalysator bei der Olefinpolymerisation.

20

25

30

35

40

45

50

55



European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 91 11 8680

## DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 344 887 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) " the whole document "	1-5	C07F17/00 C08F4/602
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5)
			C07F C08F
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 24 JANUARY 1992	Examiner RINKEL L. J.
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b> X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document I : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons Δ : member of the same patent family, corresponding document			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**